

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭62-7716

⑪ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和62年(1987)2月18日

H 01 L 31/04

A-6851-5F

発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 非晶質太陽電池

⑯ 特 願 昭56-154749

⑰ 公 開 昭58-57756

⑱ 出 願 昭56(1981)10月1日

⑲ 昭58(1983)4月6日

⑳ 発 明 者 林 豊 茨城県新治郡桜村梅園1丁目1番4号 工業技術院電子技術総合研究所内

㉑ 発 明 者 山 中 光 之 茨城県新治郡桜村梅園1丁目1番4号 工業技術院電子技術総合研究所内

㉒ 発 明 者 飯 田 英 世 東京都台東区上野1丁目2番12号 太陽誘電株式会社内

㉓ 発 明 者 柴 信 康 東京都台東区上野1丁目2番12号 太陽誘電株式会社内

㉔ 発 明 者 唐 沢 秀 幸 東京都台東区上野1丁目2番12号 太陽誘電株式会社内

㉕ 発 明 者 三 宿 俊 雄 東京都台東区上野1丁目2番12号 太陽誘電株式会社内

㉖ 発 明 者 伊 藤 厚 雄 東京都台東区上野1丁目2番12号 太陽誘電株式会社内

㉗ 出 願 人 工 業 技 術 院 長

㉘ 復 代 理 人 弁 理 士 北 村 欣 一 外2名

㉙ 出 願 人 太 陽 誘 電 株 式 会 社 東京都台東区上野1丁目2番12号

㉚ 代 理 人 弁 理 士 北 村 欣 一 外2名

審 査 官 福 井 国 敏

1

2

## ⑳ 特許請求の範囲

1 ガラス基板上に透明電極、非晶質層及び電極を順次被着させた非晶質太陽電池において、前記透明電極の表面の平均粒径は $0.1\mu m$ 以上 $2.5\mu m$ 以下であることを特徴とする非晶質太陽電池。

2 前記透明電極は酸化錫を主成分とする被膜であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の非晶質太陽電池。

## 発明の詳細な説明

本発明は非晶質太陽電池に関する。従来の非晶質シリコン太陽電池には、第1図示のようにガラス基板aに透明電極b、非晶質シリコン層cであるp層C<sub>1</sub>、i層C<sub>2</sub>、n層C<sub>3</sub>(又はn、i、p層)並びに裏面電極dを順次積層形成した構造のものが知られているが、これは、ガラス基板が安価であり、表面の平滑性が得やすいとともに透明であるため基板側から光を入射させることができ、また、絶縁基板であるため電池素子の直並列接続が可能である等の特徴がある。しかし、この

構造の太陽電池は、近年開発された逆タイプpin構造といわれるステンレス基板の上に非晶質シリコン層であるpin層及び透明電極を積層形成した構造のものやガラス基板の上に透明電極、非晶質シリコンカーバイド層である炭素を含むp層、非晶シリコンのi層及びn層並びに裏面電極を順次積層した構造のものと比べて変換効率が低く約2%を示すにすぎなかった。

本発明はこの種の太陽電池の変換効率を改善することをその目的とし、従来のこの種の太陽電池の透明電極が最適な状態になっていないのを認識したことに基づくものである。

すなわち、従来のこの種の太陽電池の透明電極は液晶表示素子等に用いられていた透明電極を、シート抵抗をなるべく小さく、しかも太陽光の透過率を高くという観点で非晶質シリコン太陽電池用に転用したものであり、その結果前述のように不満足な効率であつたので、本発明者はこの種の太陽電池に従来使用されている酸化インジウム、

酸化錫、酸化インジウム錫の表面状態を電子顕微鏡で観察し、その結晶粒径の大きさと効率との関係を調べた。その結果、結晶粒径と効率との間には相関関係があり、測定したところ平均粒径が  $0.05\mu m$  付近にあった従来のものより、大きな所定範囲の平均粒径にしたとき、従来のものより著しく効率のよい太陽電池が得られることを明らかにした。

本発明は、透明電極の表面の平均粒径が  $0.1\mu m$  以上、 $2.5\mu m$  以下であることを特徴とし、4%以上、7%付近までの変換効率を得られる。本発明の透明導電膜は、従来から利用された、スパッタリング法、電子ビーム蒸着法、CVD法、スプレー法、ディッピング法、抵抗加熱蒸着法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法など透明導電膜を作製できる方法はどれでも利用できる。但し、本発明の範囲においては、膜に曇りを生ずるという現象が生ずるが、この現象は、膜を構成する結晶粒の大きさが大きくなり、膜の表面及び内部で乱反射が起ることに関係している。従って、たとえ曇りを生じていても、この現象により、結晶粒の適切な範囲では、粒径の増大に伴って太陽電池の効率を向上させる。このため、結晶粒が後述する範囲に発達するように条件を整える必要がある。それには基板温度を比較的高めにする、膜の形成速度を遅くするなどの手段が有効である。その他にも酸素、窒素、アルゴンなどの透明導電膜の作製時に必要なガスの分圧をコントロールすることも重要な手段である。

#### 実施例 1

透明電極の表面粒径と太陽電池の効率の関係を調べるため、酸化錫 ( $SnO_2$ )、酸化インジウム ( $In_2O_3$ )、酸化インジウム錫 (ITO) の3種類の透明電極をスプレー法によつて作製した。各透明電極の表面における  $0.1\sim 3.0\mu m$  の範囲の粒径を、レプリカ法を採用し電子顕微鏡によつて観察した。各透明電極の作製条件は以下の通りである。

##### (1) 酸化錫膜

$SnCl_4 \cdot 5H_2O$  と  $SbCl_3$  を  $Sn$  の重量に対して  $Sb$  の重量が3重量%となるように秤量し、1%の塩酸水溶液に溶解して濃度10重量%の原料液を作製した。これを  $450^\circ C$  のガラス基板 (コーニング社 #7059) 上にスプレーにて平均粒径  $0.1\sim 約0.3\mu m$

$m$  のアンチモンドープ酸化錫を析出させた。

##### (2) 酸化インジウム膜

$InCl_3 \cdot 4H_2O$  を1%塩酸水溶液に溶解して濃度10重量%の原料液を作製した。これを  $450^\circ C$  のガラス基板上にスプレーして平均粒径  $0.1\sim 約0.3\mu m$  の酸化インジウムを析出させた。

##### (3) 酸化インジウム錫膜

$InCl_3 \cdot 4H_2O$  と  $SnCl_4 \cdot 4H_2O$  をインジウムに対する錫の重量が2重量%となるように秤量し、1%の塩酸水溶液に溶解して濃度10重量%の原料液とした。これを  $450^\circ C$  のガラス基板上にスプレーして膜表面の平均粒径が  $0.1\sim 3.0\mu m$  の酸化インジウム錫膜を析出させた。

以上3種類の各膜の表面平均粒径  $0.1\sim 3.0\mu m$  の膜のシート抵抗は  $約50\Omega/\square$  とした。

次にこれ等の膜上に同一条件で非晶質シリコン層を析出させた。成膜の方法は容量結合型RFグロー放電法とし、水素ベースモノシラン (シラン10体積%)、水素ベースジボラン (ジボラン1000ppm)、水素ベースホスフィン (ホスフィン1000ppm) を用いた。以上の原料ガスを使用してp層 ( $SiH_4$  の体積に対する  $B_2H_6$  の体積の割合0.3%) 約100Å、i層約5000Å、n層 ( $SiH_4$  の体積に対する  $PH_3$  の体積の割合0.8%) 約300Åを順次析出させた。その後アルミニウムを約  $1\mu m$  真空蒸着してガラス基板-透明電極-pin-アルミニウム構造の太陽電池素子を作製した。なお、その他の成膜条件は基板温度  $250^\circ C$ 、真空度1Torr、ガス流量100SCCM (スタンダードCCパーミニット) とした。

第2図は、各透明電極材料の平均粒径が太陽電池の効率に与える影響を求めた実験結果である。各素子の大きさは  $4cm^2$  であり、照射光はソーラシミュレータ (AM-1) を用い、 $80mW/cm^2$  である。

同図に示すように、5aは酸化錫、5bは酸化インジウム錫、5cは酸化インジウムで、いずれの透明電極材料とも平均粒径の増加に従って効率が向上して約  $1.12\mu m\sim 1.4\mu m$  で最大になり、以後減少する傾向を示し、酸化錫は  $0.1\sim 2.25\mu m$ 、酸化インジウム錫は  $0.2\sim 2.5\mu m$ 、酸化インジウムは  $0.24\sim 2.0\mu m$  の各範囲で4%以上の効率を示した。

第3図は平均粒径が  $0.1\mu m$  以上の透明電極を

5

用いた本発明の太陽電池の構成を略図的に示したもので、1はガラス基板、2は透明電極、3は非晶質シリコン層、4は背面電極（1000Å～数μm）である。

第4図及び第5図はそれぞれ平均粒径が約0.3μm、約0.6μmである、スプレー法により被着させた本発明の酸化錫膜の表面状態の顕微鏡写真（×30000、レプリカ法による。）である。この実施例で使用した各透明電極膜は、3つの材質とも平均粒径が0.1μm以上になると背面電極側から肉眼で見て、徐々に曇りあるいは白濁を呈するが、以上の実験の結果、この白濁は太陽電池の変換効率を減少させることはなく、かえって著しく向上させることが判つた。このものはガラス側から見て従来のものより黒く見え従来のものとは明らかに区別できる。

尚、第6図は平均粒径が約0.05μmである従来の太陽電池の透明電極の表面の顕微鏡写真（×30000）である。

平均粒径が約0.05μmのときの効率は約1.8%であつた。

#### 実施例 2

SnCl<sub>4</sub>とSbCl<sub>5</sub>と純水（酸化剤）を原料として、各原料を入れたバブラーの温度を各々-30℃、-25℃、-15℃とし、キャリアガス（Ar）の流量を各々100～600cc/分、100～600cc/分、100～500cc/分として300℃～500℃に加熱されたガラス基板上にCVD法によりアンチモンドープ酸化錫膜を作製した。

表面の平均粒径はキャリアガス流量、基板温度、膜厚などを变化させて実施例1とほぼ同じ領域とした。そしてそのときの膜のシート抵抗は約50Ω/□とした。各平均粒径の酸化錫膜上に実施例と同様に非晶質シリコン層のpin層を析出させアルミニウム電極を蒸着して素子を得た。この実施例はCVD法によるアンチモンドープSnO<sub>2</sub>膜であるが、実施例1のスプレー法の場合と同様に粒径を变化させてその時の効率を測定した。0.1～1μmで効率が著しく向上し、平均粒径が1μm程度で7%近い効率が得られた。

この実施例によつて膜の製造法が異なつても、平均粒径と変換効率との関係は、実施例1と同様の傾向を示すことが分かつた。

#### 実施例 3

6

次に、蒸着法による酸化インジウム膜と酸化インジウム錫膜の場合について実施例を示す。酸化インジウム膜は通常の抵抗加熱法によつて金属インジウム（純度99.999%）をモリブデン製のボートより蒸発させ、同時に酸素を10<sup>-3</sup>～10<sup>-5</sup>Torr導入することによつて作製した。平均粒径は基板温度（200℃～500℃）、蒸発量、酸素ガス導入量によつて変化させ、0.1～約3μmの酸化インジウム膜を得た。そして各膜のシート抵抗を約20Ω/□とした。

酸化インジウム錫膜は、In重量に対するSnの重量の割合を0～10%となるようにペレットに電子ビームを照射してこれを加熱、蒸発させ同時に酸素を10<sup>-4</sup>～10<sup>-5</sup>Torr導入することによつて200℃～500℃に加熱されたガラス基板上にIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSnO<sub>2</sub>を析出させることによつて作製した。平均粒径は基板温度、蒸発量、膜厚などを制御することによつて0.05～3μm程度まで变化させた。シート抵抗は約10Ω/□となるようにした。

これらの各平均粒径の酸化インジウム、酸化インジウム錫膜上に実施例1と同様にしてガラス基板-透明電極-pin-アルミニウム構造の素子を作製し、効率と平均粒径の関係を調べた。その結果、平均粒径の増加に伴つて効率の向上が見られ平均粒径1μmで約5.5%の効率が得られた。

この他電子ビーム蒸着法によつてアンチモンドープ酸化錫膜を作製し、空気中で熱処理を施した膜においても同様の傾向が見られた。

以上の実施例によつて各種の作製法によつて作られた種々の透明導電膜の表面の平均粒径を0.1μm～2.5μmの範囲にすることにより、従来、透明度が良いとして用いられてきた0.05μm付近の透明電極より優れた変換効率（4%以上）が得られることが明らかになつた。更にこれらの実施例1，2，3より、透明電極材料として酸化錫を主体とした透明膜を選んだ場合の方が他の透明電極材料（酸化インジウム、酸化インジウム錫）より優れた変換効率が見られることもあわせて明らかになつた。

また前記実施例では、ガラス基板-透明電極-pin-背面電極構造のものを用いたが、ガラス基板-透明電極-nip-背面電極構造の素子でも同様の結果が得られた。更にまたこれらの構造における非晶質シリコン層のp層又はn層に炭素を添

加した太陽電池においても本発明の透明電極を使用して7%から7.8%までの効率の改善を得ることができた。更にゲルマニウムを含む非晶質膜にも適用できる。

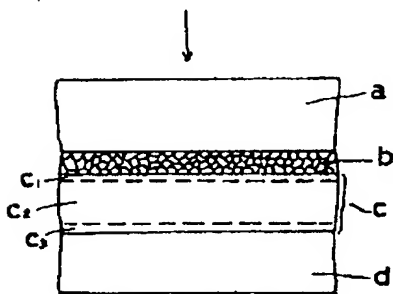
このように本発明によるときは、ガラス基板上に透明電極、非晶質シリコン層及び電極を順次被着させた非晶質シリコン太陽電池及びその他の非晶質太陽電池において、前記透明電極の表面の平均粒径は $0.1 \sim 2.5 \mu m$ であるので、従来のものに比べて大幅に変換効率が向上し、約4%以上7%までのものが得られる効果を有する。

#### 図面の簡単な説明

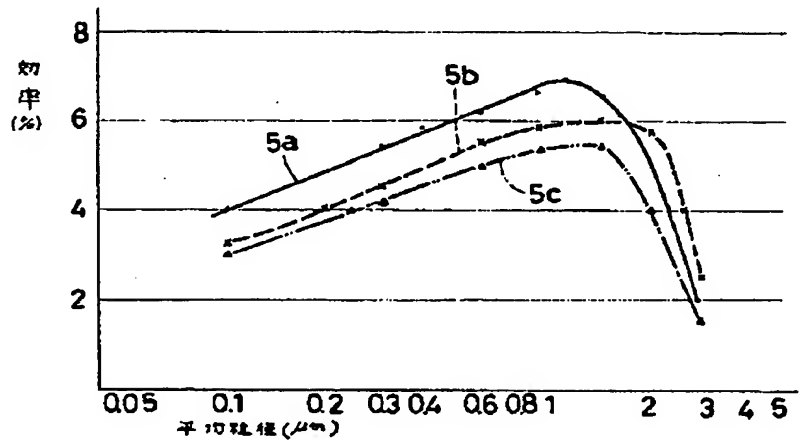
第1図は従来の非晶質シリコン太陽電池の構成説明図、第2図は各透明電極材料の平均粒径と効率との関係を示す特性図、第3図は本発明の太陽電池の構成説明図、第4図及び第5図は、それぞれ平均粒径が異なる酸化錫膜の表面状態の顕微鏡写真を示す。第6図は従来の太陽電池の透明電極の表面の顕微鏡写真を示す。

1……ガラス基板、2……透明電極、3……非晶質シリコン層、4……背面電極。

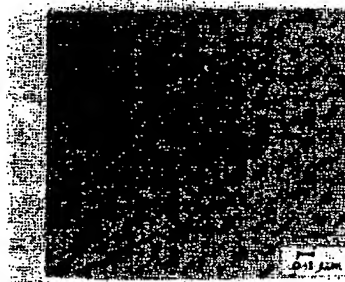
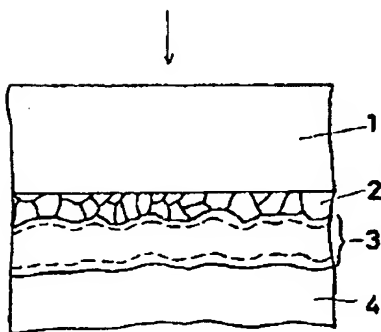
第1図



第2図



第3図



第4図



第5図



第 6 図

特許法第64条及び特許法第17  
条の3の規定による補正の掲載

昭和56年特許願第154749号(特公昭62-7716号、昭62.2.18発行の特許公報7(2)-11〔511〕号掲載)については特許法第64条及び特許法第17条の3の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

Int. Cl.<sup>5</sup>  
H 01 L 31/04

特許第1681183号  
識別記号 庁内整理番号

7376-4M H 01 L 31/04

## 記

1 「特許請求の範囲」の項を「1 ガラス基板上に透明電極、非晶質半導体層及び電極を順次被着させた非晶質太陽電池において、前記透明電極は、その表面の平均粒径が0.1  $\mu\text{m}$ 以上2.5  $\mu\text{m}$ 以下であり、その表面及び内部で乱反射の起こる被膜であることを特徴とする非晶質太陽電池。

2 前記透明電極は酸化錫を主成分とする被膜であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の非晶質太陽電池。」と補正する。

2 第3欄9～10行「本発明は、……である」を「本発明は、ガラス基板上に透明電極、非晶質半導体層及び電極を順次被着させた非晶質太陽電池において、前記透明電極は、その表面の平均粒径が0.1  $\mu\text{m}$ 以上2.5  $\mu\text{m}$ 以下であり、その表面及び内部で乱反射の起こる被膜である」と補正する。

3 第7欄1～4行「使用して……適用できる。」を「使用して…できた。更にゲルマニウムを含む非晶質半導体膜に適用できる。」と補正する。

4 第7欄7～8行「非晶質……太陽電池」を「非晶質シリコン太陽電池及びその他の非晶質半導体太陽電池」と補正する。

5 第7欄8～9行「前記透明電極の……である」を「前記透明電極は、その表面の平均粒径が0.1  $\mu\text{m}$ 以上2.5  $\mu\text{m}$ 以下であり、その表面及び内部で乱反射の起こる被膜である」と補正する。